

Raumladung darstellen. Im hohen Feld, das unter den Elektrolysebedingungen herrscht, wird offenbar auch schon bei Raumtemperatur eine Ionenwanderung möglich, die zur Entfernung der Raumladung führt.

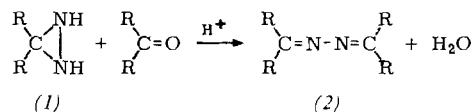
43

Umwandlung von Diaziridinen in Azine

A. Jankowski, Essen

Diaziridine (1) sind isomer mit Hydrazonen. Ihre saure Hydrolyse führt, wie bei den Hydrazonen, zu Hydrazinsalz und Keton. Im Gegensatz zu Hydrazonen lassen sie sich nicht neutral oder alkalisch hydrolysieren, was ihre Verwendungsmöglichkeit bei der Hydrazinsynthese über die Diaziridine sehr einschränkt.

Durch eine neue Reaktion lassen sich Diaziridine in Azine (2) überführen: Behandelt man Diaziridine mit katalytischen Mengen Säure, wäßrigen Lösungen saurer Salze (Hydrazinsulfat) oder saurer Agentien (Ionenaustauscher) in Gegenwart einer Carbonylverbindung unter Einhaltung eines sauren Mediums, so spaltet der Diaziridinring auf, und es erfolgt Reaktion mit der Carbonylverbindung zum Azin:



Die Reaktion verläuft exotherm. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig. Bei 50 °C ist C-Methyl-C-äthyldiaziridin bereits nach 30 min vollständig umgewandelt, bei 25 °C dagegen erst nach 9 Std. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird außerdem durch die Reste R bestimmt. Sie nimmt in der Reihenfolge C,C-Dimethyl- < C-Methyl-C-äthyl- < C,C-Diäthyl-diaziridin zu.

Der günstigste pH-Wert beträgt 2,5. Unterhalb dieses Wertes wird das Azin teilweise in Hydrazinsalz und Keton gespalten, oberhalb findet eine ungeklärte Nebenreaktion statt, die unter Ammoniak- und Stickstoffbildung verläuft und zu Ausbeuteverlusten führt. Wird statt Säure eine wäßrige Hydrazinsalzlösung verwendet und die Lösung mit Hydrazinsalz bei pH = 2,0 bis 2,5 gehalten, so unterbleibt die Hydrolyse des Azins, und dieses bildet sich mit 95 % Ausbeute.

Die Azinbildung besitzt technisches Interesse, da die Azine durch Hydrolyse leicht in Hydrazinhydrat überführt werden oder als Ausgangsstoffe für Synthesen dienen können.

43a

Über eine exakte und einfache Berechnung des CC-Abstands im Benzol

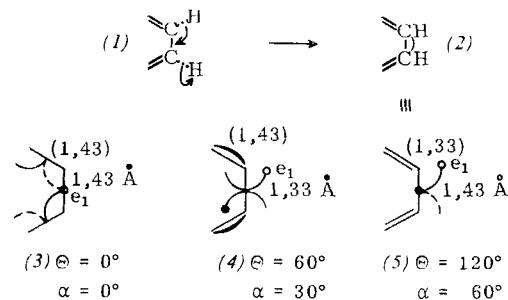
J. J. Jennen, Mortsel (Belgien)

Für das Benzol besteht eine Diskrepanz zwischen dem gemessenen CC-Abstand von 1,39 Å und dem Mittelwert aus echtem Einfach- und Doppelbindungsabstand $(1,54 + 1,33)/2 = 1,43$ Å. Nach Rogowski [1] läßt sich diese Diskrepanz durch eine Verkürzung der CC-Einfachbindung erklären. Nach Jennen ist eine σ -Delokalisierung – durch eine Ladungsverschiebung vom Wasserstoff der drei m-ständigen CH-Bindungen zum aromatischen Kern – für diese Verkürzung verantwortlich. Die Kekulé-Struktur (1) geht dabei in eine Thiele-Struktur (2) mit gesättigten Partialvalenzen über. Der Referent führt für die Struktur (2) – an der also σ -Elektronen beteiligt sind – eine Segmentschreibweise [2] ein [siehe (3)–(5)]; der Segmentradius für Einfach- und Doppelbindung ist gleich. Zur Beschreibung der Bindungs-

[1] F. Rogowski, Fortschr. chem. Forsch. 4, 44 (1962).

[2] J. J. Jennen, J. prakt. Chem. [2] 25, 188 (1964).

zustände muß ein Segment um die zur z-Achse des Benzols parallele, durch das betrachtete Atom laufende Achse (Winkel Θ) und gleichzeitig um die Segmentachse (Kreismittelpunkt – Bogenmitte) gedreht werden (Winkel $\alpha = \Theta/2$). So



resultieren ausschließlich drei Strukturen: eine Kauffmann- (3) und zwei Thiele-Strukturen, (4) und (5), und für die CC-Bindungslänge im Benzol folgt ein Mittelwert $(1,33 + 1,43 + 1,43)/3 = 1,397$ Å. Der experimentelle Wert beträgt ebenfalls 1,397 Å [3, 4].

[3] A. Almenningen, O. Bastiansen u. L. Fernholz, Kgl. norske Vidensk. Selsk., Skr. Nr. 3 (1958).

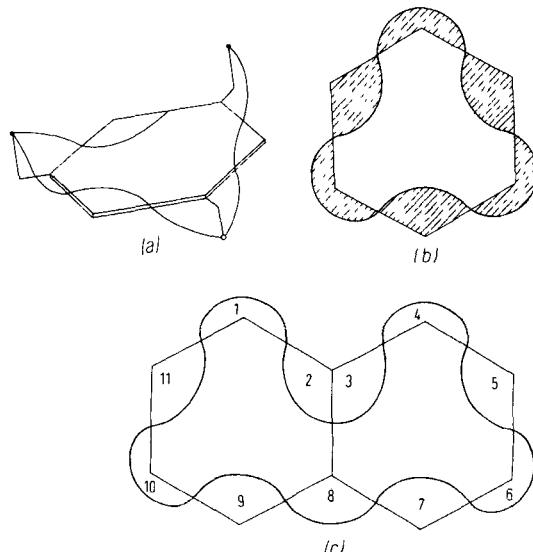
[4] A. Langseth u. B. P. Stoicheff, Canad. J. Physics 34, 350 (1956).

43b

Eine neue semiquantitative Berechnung der Delokalisierungsenergie in Benzol und den Acenen

J. J. Jennen, Mortsel (Belgien)

Die durch die mobilen (sechs π - und sechs σ -)Elektronen im Benzol bedingten Ringströme werden graphisch nach der Segmentmethode wiedergegeben [1]. Danach erhält man Abb. (a), in der die Hälfte der gesamten Bahn für ein mobiles Elektron gezeichnet ist (die andere Hälfte ist spiegelbildlich zur Ebene des Benzolkerns). Durch den Segmentenspin und den Austausch (Umschaltung) in der Kauffmann-Struktur bewegen sich die mobilen Elektronen abwechselnd ober- und



unterhalb der Ringebene. Durch Projektion der in Abb. (a) gezeigten Bahnen ergeben sich die gleichgroßen Flächen der Abb. (b), die ein Maß für die Delokalisierungsenergie sind [2]. Nach der Segmentmethode errechnen sich für die Acene

[1] Graphische Darstellung mit sechs π -Elektronen allein: J. J. Jennen, Meded. vlaamse chem. Veren. 26, 208 (1964) [Kekulé-Nummer].

[2] A. J. Staverman, Chem. Weekbl. 39, 344 (1942); Chem. Zbl. 1942, II 2466.

Delokalisierungsenergien, die mit den Werten nach der MO-Methode sehr gut übereinstimmen. Abb. (c) zeigt die Verhältnisse für das Naphthalin (die Flächen 2, 3 und 8 sind gleichwertig, da die Segmente der zentralen Bindung spinlos sind).

Acen	Delokalisierungsenergien in $[\beta]$	
	Segmentmethode	MO-Methode
Benzol	$6 \cdot \frac{1}{3} = 2$	2,00
Naphthalin	$11 \cdot \frac{1}{3} = 3,67$	3,68 [3]
Biphenyl	$13 \cdot \frac{1}{3} = 4,33$	4,38 [3]
Anthracen	$16 \cdot \frac{1}{3} = 5,33$	5,32 [3]
Tetracen	$21 \cdot \frac{1}{3} = 7$	6,93 [4]

[3] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, S. 121.

[4] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. John Wiley, New York 1961, S. 241.

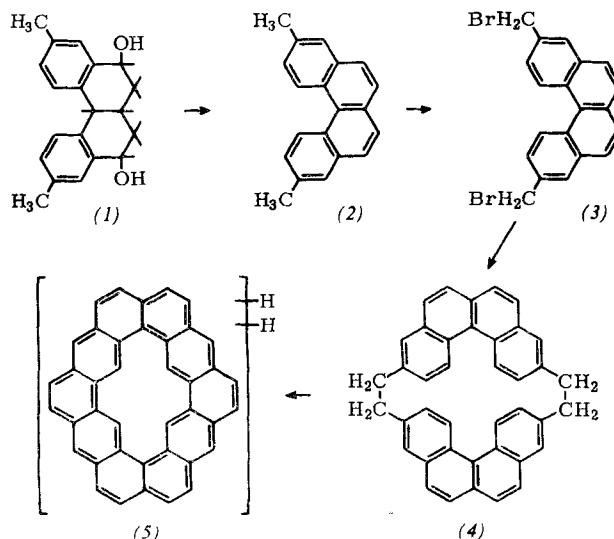
44

Coronaphene, eine neue Gruppe cyclischer Kohlenwasserstoffe

W. Jenny und R. Peter, Basel (Schweiz)

Die Auswirkung der Anellierung auf die Lichtabsorption und Reaktivität katakondensierter, benzoider Kohlenwasserstoffe in der Reihe der Acene und Phene ist wiederholt untersucht worden. Die sich aus diesen Arbeiten ergebenden empirischen Regeln können aber nur mit Vorbehalt auf angular kondensierte Phene, welche in sich zu einem höheren polycyclischen Ringsystem geschlossen sind, übertragen werden. Mit dem Ziel, diese Verhältnisse experimentell zu klären, wurde mit der Synthese einer Reihe neuartiger Kohlenwasserstoffe begonnen. Die neuen Polycyclen sind mit den Circlo-Kohlenwasserstoffen verwandt, enthalten aber im Gegensatz zu diesen einen leeren Innenraum. Für diese Verbindungen wird die Bezeichnung „Coronaphene“ vorgeschlagen, wobei durch eine vorangestellte Ziffer auf die Anzahl der in der Moleköl enthaltenen Benzolkerne hingewiesen wird. Alle Coronaphene enthalten formal zwei konzentrische Annulensysteme und sind daher auch für theoretische Betrachtungen von Interesse.

Es wird ein Syntheseweg beschrieben, welcher zu dem Skelett eines [10]-Coronaphens führt. Ausgehend von 1,1-Di-p-tolyl-2,2-diäthoxykarbonylätthan wurde über mehrere Stufen das Diol (1) erhalten, welches sich durch Dehydratisierung und Dehydrierung mit 50 % Ausbeute in 3,10-Dimethylbenzo[*c*]phenanthren (2) überführen ließ. Die Einwirkung von Phenyllithium auf das Dibrommethyllderivat (3) lieferte



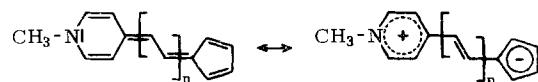
mit 15 % Ausbeute Di-[benzo[*c*]phenanthren-3,10-dimethylen] (4), dessen Struktur durch NMR- und Massenspektren bestätigt wird. Eine weitgehende Dehydrierung dieser Verbindung gelang durch Behandlung mit $\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$ und nachträgliches Erhitzen bei Gegenwart von Pd/C auf $320-340^\circ\text{C}$ im CO_2 -Strom. Durch mehrfache Säulenchromatographie gelang die Isolierung eines Dihydroderivates (5), einer grünstichig gelben Verbindung mit intensiv gelbgrüner Fluoreszenz.

45

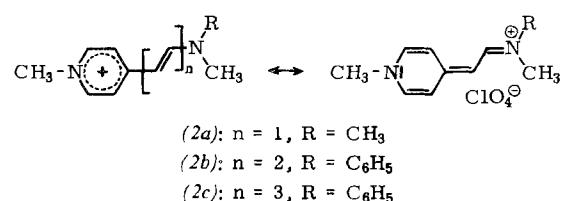
Untersuchungen an azalogen Sesquiulvalen-polyenen

Ch. Jutz, R. Kirchlechner und W. Müller, München

Vinyloge Glieder azalogener Sesquiulvalene (mit dem Pyridin- oder Chinolinsystem an Stelle des Cycloheptatrienyliid-Restes im Sesquiulvalen) waren bislang unbekannt. Zum Studium bathochromer Verschiebungen der Hauptabsorption bei Verlängerung der Polyenkette wurde die Reihe (1*a*) bis (1*d*) durch Umsetzung der vinylogen N-Methyl-4-aminopyridine (2*a*) bis (2*c*) mit Cyclopentadien-natrium in Tetrahydrofuran aufgebaut.

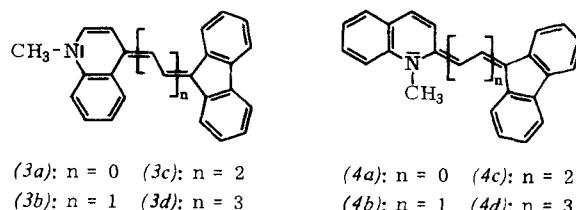


[$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ in Acetonitril: (1*a*) 438 m μ (4,57); (1*b*) 542, 515 m μ (4,69, 4,71); (1*c*) 584 m μ (4,8); (1*d*) 602 m μ .]



[$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ in Acetonitril: (2*a*) 399,5 m μ (4,96); (2*b*) 483 m μ (4,93); (2*c*) 575 m μ (4,96)].

(2*a*) erhielten wir aus N-Methylpicolinium-perchlorat durch Umsetzung mit Dimethylformamid-dimethylacetal, (2*b*) und (2*c*) durch Reaktion von N-Methylpicolinium-perchlorat mit 3-(N-Methylanilino)-prop-1-enyliid-methylanilinium-perchlorat bzw. 3-(N-Methylanilino)-penta-1,3-dienyliid-methylanilinium-perchlorat und Natrium-methylat. Die betainartigen, in unpolaren Solventien schwerlöslichen Verbindungen (1) sind empfindliche (Zersetzung unterhalb des Schmelzpunkts) basische Körper. Nur (1*b*) und (1*c*) konnten rein in Substanz, (1*d*) konnte nur in Lösung erhalten werden. Dagegen sind die Fluorenyliid-dihydrochinoline (3*a*) bis (3*d*) und (4*a*) bis (4*d*) stabile, tieffarbige Verbindungen geringerer Polarität und Basizität.



[$\lambda_{\max} (\log \epsilon)$ in Acetonitril: (3*a*) ($\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$), 541 m μ (4,30); (3*b*) ($\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$), 547 m μ (4,60); (3*c*) (Zerspkt. = 229°C), 562 m μ (4,68); (3*d*) 574 m μ (4,84); (4*a*) ($\text{Fp} = 181^\circ\text{C}$), 523 m μ (4,34); (4*b*) ($\text{Fp} = 212^\circ\text{C}$), 503,5 m μ (4,65); (4*c*) ($\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$), 539 m μ (4,79); (4*d*) (Zerspkt. = 214°C), 552 m μ (4,84)].